



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Patentschrift
10 DE 195 27 515 C 1

51 Int. Cl.⁶:
C 23 C 14/16
C 23 C 14/58
C 23 C 2/06
C 25 D 5/36
C 23 F 15/00

21 Aktenzeichen: 195 27 515.2-45
22 Anmeldetag: 27. 7. 95
23 Offenlegungstag: —
25 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 28. 11. 96

DE 195 27 515 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

73 Patentinhaber:

Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der
angewandten Forschung e.V., 80636 München, DE;
Preussag Stahl AG, 31226 Peine, DE; Stahlwerke
Bremen GmbH, 28237 Bremen, DE; Thyssen Stahl
AG, 47166 Duisburg, DE; Fried. Krupp AG
Hoesch-Krupp, 45143 Essen und 44145 Dortmund, DE

72 Erfinder:

Goedicke, Klaus, 01307 Dresden, DE; Metzner,
Christoph, 01324 Dresden, DE; Berner, Klaus,
Dr.-Ing., 38228 Salzgitter, DE; Ehlers, Klaus-Dieter,
38268 Lengede, DE; Steinhoff, Hartmut, Dr., 28790
Schwanewede, DE; Dürr, Wilhelm, Dipl.-Phys. Dr.,
46537 Dinslaken, DE; Schuhmacher, Bernd, Dr.,
44227 Dortmund, DE

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE-AS 16 21 321
DE-OS 44 38 608

DE-OS 19 66 807
DE-OS 19 34 081
DD-PS 2 66 370
EP-OS 6 36 709
JP 63-0 18 067
JP 62-1 67 870
JP 62-1 28 168
JP 60-0 67 690
JP 60-0 56 062
JP 59-0 83 765
JP 56-1 33 488
JP 04-0 52 284
JP 02-3 05 975
JP 01-1 42 076
JP 01-1 29 962
JP 01-0 52 059
JP 01-0 42 572
JP 01-0 21 055
JP 01-0 17 853

54 Verfahren zur Herstellung von korrosionsgeschütztem Stahlblech

57 Es ist allgemein bekannt, Stahlfeinbleche mit Zink oder
einer Zinklegierung zu überziehen und darauf Deckschichten
aus einem oder mehreren Metallen aufzubringen. Diese
Korrosionsschutzschichten verursachen beim Aufbringen
hohe Kosten und erfüllen nicht alle Anforderungen, die bei
der Weiterverarbeitung an das Stahlfeinblech gestellt wer-
den. Es soll eine hohe Flexibilität in bezug auf Werkstoffaus-
wahl und eine hohe Beschichtungsrate erreicht werden und
keine Belastung der Umwelt erfolgen.
Erfindungsgemäß ist auf das mit einem zinkhaltigen Überzug
versehene Stahlfeinblech eine zinkreiche Deckschicht durch
Vakuumbeschichtung aufgebracht. Die Deckschicht ist
durch Diffusion und Legierungsbildung an der Oberfläche
des zinkhaltigen Überzuges derart gebildet, daß an der
Grenzfläche zwischen dem Stahlfeinblech und dem zinkhal-
tigen Überzug keine nennenswerte Diffusion auftritt.
Die Stahlfeinbleche werden in der Bau-, Haushaltgeräte-,
Anlagenbau- und Automobilindustrie eingesetzt.

DE 195 27 515 C 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von korrosionsgeschütztem Stahlfeinblech auf der Basis eines vorveredelten Stahlfeinbleches. Dieses Stahlfeinblech findet in vielfältiger Weise in der Bau-, Haushaltsgeräte- und Automobilindustrie sowie in anderen Industriezweigen Anwendung.

Es sind korrosionsgeschützte Stahlfeinbleche auf der Basis von Stahlfeinblechen bekannt, die vorzugsweise einen Überzug aus Zink oder Zinklegierungen tragen, der durch Schmelztauchveredelung, elektrolytisches Abscheiden oder andere Verfahren aufgebracht wird. Durch die kathodische Schutzwirkung der zinkhaltigen Schicht und durch ihre Barrierewirkung mit der Bildung einer Deckschicht wird ein guter Korrosionsschutz des Stahlfeinbleches erreicht. Diese verzinkten Stahlfeinbleche werden durch Umformen, Fügen, organische Beschichtung (z. B. Lackieren) oder auf andere Weise zu Gebrauchsgegenständen weiterverarbeitet. Daraus ergeben sich neben der Forderung nach hohem Korrosionsschutz zahlreiche weitere Anforderungen an die Gebrauchs- und Verarbeitungseigenschaften der Stahlfeinbleche. So sind Wirtschaftlichkeit und Umweltverträglichkeit des Herstellungsprozesses, Oberflächenqualität, Umformverhalten, Punktschweißbeignung, Phosphatierbarkeit, kataphoretische Lackierbarkeit, Lackhaftung und Korrosionsschutz im unlackierten und lackierten Zustand entscheidende Qualitätsmerkmale korrosionsgeschützter Stahlfeinbleche. Diese Forderungen werden jedoch von den heute verfügbaren Produkten nicht alle gleichzeitig und auf umfassende Weise erfüllt.

Im folgenden werden Vor- und Nachteile der nach den verschiedenen Verfahren verzinkten und mit Zinklegierungsüberzügen vorveredelten Stahlfeinbleche beschrieben, wobei zu berücksichtigen ist, daß die Gewichtung der einzelnen Produkteigenschaften für die unterschiedlichen Verbraucher durchaus verschieden sein kann. Dies wird am Beispiel der Automobilindustrie besonders deutlich, wo die einzelnen Fahrzeughersteller unterschiedliche Konzepte im Hinblick auf die Art und Menge des Einsatzes vorveredelter Stahlfeinbleche für die Karosserie verfolgen.

Feuerverzinkte Stahlfeinbleche (Z) zeichnen sich zwar durch einen hohen Korrosionsschutz im unlackierten wie lackierten Zustand aus und können kostengünstig und mit umweltschonenden Verfahren hergestellt werden, sie erreichen jedoch nach dem Umformen nicht die Oberflächenqualität des unveredelten Stahlfeinbleches. Bezüglich der Punktschweißbarkeit wird nicht die hohe Elektrodenstandmenge wie bei unveredelten Feinblechen erreicht. Auch die Phosphatierbarkeit, die KTLackierbarkeit und die Lackhaftung von feuerverzinkten Stahlfeinblechen kann nicht als optimal angesehen werden.

Elektrolytisch verzinkte Stahlfeinbleche (ZE) weisen gegenüber feuerverzinkten Stahlfeinblechen (Z) eine bessere Oberflächenqualität und eine verbesserte Phosphatierbarkeit auf. Die anderen genannten Nachteile von Z-Blechen lassen sich für ZE-Bleche nicht vermeiden. Hinzu kommt, daß das Herstellungsverfahren durch höheren Energieeinsatz und die erforderlichen Entsorgungsmaßnahmen, die der naßchemische Elektrolyseprozeß nach sich zieht, kostenintensiver und weniger umweltfreundlich ist.

Um die Mängel von Überzügen aus reinem Zink hinsichtlich der Gebrauchs- und Verarbeitungseigenschaf-

ten im Vergleich zu unveredelten Stahlfeinblechen auszugleichen, werden zunehmend Überzüge aus Zinklegierungen verwendet. Ausführungsvarianten sind Galvannealed-Feinblech (ZF), dessen Überzug ca. 10 mass.% Eisen enthält, sowie Zink-Nickel veredeltes Feinblech (ZN), dessen Überzug ca. 10 ... 12 mass.% Nickel enthält.

Galvannealed-Feinblech (ZF) wird durch eine Diffusionsglühung unmittelbar nach dem Schmelztauchverzinken (Feuerverzinken) erzeugt. Es wird eine sehr gute Oberflächenqualität sowie im Vergleich zu Z- und ZE-Blechen eine deutlich günstigere Lackhaftung und Korrosionsbeständigkeit im lackierten Zustand erreicht. Auch die Elektrodenstandmenge übertrifft diejenige von Z- und ZE-Blechen deutlich.

Zink-Nickel veredeltes Stahlfeinblech (ZN) wird durch elektrolytische Abscheidung der Zinklegierung auf Stahlband hergestellt und zeichnet sich durch hohe Korrosionsbeständigkeit bereits im unlackiertem Zustand und gute Punktschweißbeignung aus.

Beide vorveredelten Stahlfeinbleche, ZF und ZN, erfüllen nicht alle Anforderungen, die an die Umformbarkeit gestellt werden. Der Grund dafür ist, daß die Zinklegierungsüberzüge aus intermetallischen Phasen bestehen und deshalb erheblich spröder als Überzüge aus reinem Zink sind. Beim Umformen treten deshalb Mikrorisse und ein weit höherer Abrieb als beim Umformen von Stahlfeinblechen mit Überzügen aus reinem Zink auf. Damit ist auch ein erhöhter Verschleiß der Umformwerkzeuge verbunden. Die Auswahl der verfügbaren Zinklegierungen ist verfahrensbedingt stark eingeschränkt. Außerdem stellt die Entsorgung nickelhaltiger Abwässer bei der Herstellung von ZN-Überzügen eine nicht unerhebliche Kostenbelastung dar.

Aus dem Vorgenannten geht hervor, daß alle technisch eingeführten korrosionsgeschützten Stahlfeinbleche bestimmte Mängel bei einzelnen Gebrauchs- und Verarbeitungseigenschaften aufweisen. Schlußfolgernd daraus versucht die Fachwelt, diese Mängel zu beseitigen und eine optimale Lösung zu finden. Die Versuche gehen dahin, neue Überzüge für korrosionsgeschützte Stahlfeinbleche und verbesserte oder neue Verfahren zu ihrer Herstellung zu finden:

So ist es bekannt, eine verbesserte Steuerung des Galvannealed-Prozesses durchzuführen, wobei der Zinküberzug durch Aufdampfen im Vakuum hergestellt wird (JP 6067690; JP 62-128168; JP 62-167870).

Es ist weiterhin bekannt, auf galvanisch abgeschiedenem Zink eine Eisenschicht galvanisch abzuscheiden, um die Punktschweißbeignung zu verbessern (DE 19 34 081).

Es ist auch bekannt, eine zinkreiche FeZn-Legierung mit 10 ... 20 mass.% Eisen abzuscheiden und danach eine Schicht aus reinem Eisen durch Ionenplattieren aufzubringen, so daß eine eisenreiche Legierungsschicht oder eine Oberflächenschicht aus reinem Eisen entsteht (JP 63-18067).

Es ist weiterhin bekannt, eine Eisenschicht als Deckschicht auf einen Zinküberzug aufzubringen, um die Schweißbarkeit zu verbessern (DE 19 66 807). Solche Überzüge sind gleichmäßig und bewirken gute Lackierbarkeit und Phosphatierbarkeit. Infolge des hohen Eisengehaltes des Überzuges tritt jedoch unzureichende Korrosionsbeständigkeit auf. Es bildet sich sogenannter Rotrost.

Weiterhin ist es bekannt, eisenreiche Fe-Zn-Legierungen ggfs. mit Zusatzelementen sowie weitere Deckschichten aus Zn und/oder ZnAl-Legierungen aufzu-

bringen (JP 56-133488). Aus Kostengründen werden jedoch solche Schichtsysteme nicht angewendet.

Es sind weiterhin eine Reihe von Schichten für korrosionsgeschützte Stahlfeinbleche bekannt, die darauf beruhen, daß die Korrosionsschutzschichten aus Zink durch Hochvakuumbedampfung aufgebracht sind (JP 60-56062; JP 59-83765).

Schließlich ist eine Vielzahl von Schichtsystemen bekannt, die Zink und ein weiteres, durch Hochvakuumbedampfung aufgebrachtes Metall enthalten. So werden Schichten beschrieben aus Zn mit Fe (JP 1-142076; JP 1-129962), Zn mit Mn (JP 1-42572; DE 44 38 608 A1), Zn mit Mg (JP 1-17853), Zn mit Al (JP 1-21055; DD 2 66 370) und weiteren Schichten (JP 1-52059), Zn mit Mg und Fe (JP 2-305975).

Alle vorgenannten Überzüge zur Herstellung korrosionsgeschützter Stahlfeinbleche, die vollständig durch Hochvakuumbedampfung hergestellt werden, haben bisher keinen oder nur sehr eingeschränkten technischen Einsatz gefunden. Offensichtlich ist ihre Herstellung mit zu hohen Kosten verbunden. Weiterhin bestehen diese Schichten überwiegend aus Zinklegierungen relativ geringer Duktilität, so daß der oben genannte hohe Abrieb beim Umformen durch solche Korrosionsschutzschichten nicht beseitigt werden kann.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung eines korrosionsgeschützten Stahlfeinbleches zu schaffen, welches die Vorteile von reinen Zinküberzügen auf Stahlfeinblechen, das sind große kathodische Schutzwirkung, hohe Duktilität und vergleichsweise geringer Abrieb bei Umformung sowie einfache, kostengünstige Herstellbarkeit, mit denen von Überzügen aus Zinklegierungen, vor allem gute Punkt-schweißneigung und gute Phosphatierbarkeit sowie gute Lackhaftung und hoher Korrosionsschutz im lackierten Zustand in sich vereinigt. Das Verfahren soll hohe Flexibilität in bezug auf die Werkstoffauswahl und eine hohe Beschichtungsrate aufweisen und bei seiner Durchführung keine Umweltbelastung hervorrufen.

Die Aufgabe wird nach den Merkmalen des Anspruches 1 gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen des Verfahrens sind in den Ansprüchen 2 bis 6 beschrieben.

Das erfindungsgemäß hergestellte Stahlfeinblech basiert auf der Weiterveredelung von Stahlfeinblechen, die in bekannter Weise nach einem technisch ausgereiften und bewährten Verfahren mit einem Überzug aus Zink oder einer hoch zinkhaltigen Legierung veredelt sind. Die Weiterveredelung wird durch eine Deckschicht erreicht, welche durch einen gesteuerten Diffusions- und Phasenbildungsprozeß in einem begrenzten oberen, dem Stahlfeinblech abgewandten Bereich der Zinkschicht herbeigeführt wird. In dieser Hinsicht unterscheidet sich das erfindungsgemäße Stahlfeinblech grundsätzlich von Galvannealed-Produkten, bei denen der Diffusionsprozeß an der Grenzfläche zwischen Stahl und Zinküberzug einsetzt und bis zur äußeren Oberfläche des Überzuges fortschreitet.

Entgegen dem Stand der Technik besteht diese Deckschicht aus einer zinkreichen Legierung, wodurch eine Bildung von Rotrost auf der Oberfläche ausgeschlossen ist. In nicht erwarteter Weise bilden sich aufgrund des Herstellungsprozesses zinkreiche Mischphasen mit einem oder mehreren der Metalle Eisen, Mangan, Kupfer, Magnesium, Nickel aus, welche eine hohe, gleichmäßige Oberflächenqualität, gute Phosphatierbarkeit, gute Lackhaftung, gute Schweißbarkeit bei hoher Standzeit der Elektroden und hohen Korrosionsschutz, insbesondere eine ähnlich gute Lackhaftung und Korrosionsbestän-

digkeit im lackierten Zustand wie z. B. ZF-Bleche, sicherstellen. Die im Vergleich zur Zinkschicht geringe Dicke der Deckschicht und deren Bildung durch einen gesteuerten Diffusionsvorgang sichern eine hohe Duktilität des Überzuges. Darauf beruht der in zahlreichen Versuchen nachgewiesene sehr geringe Abrieb von Überzugsmaterial beim Umformen. Hervorzuheben ist weiterhin die geringe Dicke der Deckschicht bildenden Metalls bzw. der Metalle oder der Metallegierung. Weist die Deckschicht beispielsweise eine Dicke von 1 µm bei einem Zinkgehalt von 90 mass% auf, so wird diese Schicht mit einer mittleren Schichtdicke von nur 0,1 µm im Vakuum abgeschieden und dann dem gesteuerten Diffusionsprozeß unterworfen. Zum Aufbringen dieser Metallschicht ist das Elektronenstrahl-Hochratebedampfen, vorzugsweise mit Elektronenkanonen vom Axialtyp, besonders geeignet. Infolge der hohen Beschichtungsrate und der geringen Dicke der Schicht kann eine Geschwindigkeit beim Durchlauf des Stahlfeinbleches durch die Vakuumbeschichtungsanlage von über 200 Meter je Minute, wie sie in modernen kontinuierlichen Stahlbandveredelungsanlagen erforderlich ist, erreicht werden. Wegen der geringen Dicke der Metallschicht kann die Vakuumbeschichtung jedoch in bestimmten Fällen auch vorteilhaft durch Magnetron-Zerstäubung erfolgen.

Um den gesteuerten Diffusionsprozeß vorzubereiten und eine hohe Gleichmäßigkeit der Deckschicht zu erzielen, ist es vorteilhaft, das Stahlfeinblech vor der Vakuumbeschichtung einer Vakuumvorbehandlung durch Ionenbombardement bzw. einer Plasmabehandlung zu unterwerfen. Zweckmäßigerweise wird das Stahlfeinblech vor der Vakuumbeschichtung erwärmt, vorzugsweise auf 220°C. Erfindungsgemäß erfolgt die Wärmebehandlung zur Durchführung des gesteuerten Diffusions- und Phasenbildungsprozesses ohne Exposition an oxidierender Atmosphäre. Als geeignet hat sich eine Kurzzeitwärmebehandlung in unmittelbarem Anschluß an die Vakuumbeschichtung über einen Zeitraum von 10 Sekunden im Temperaturbereich zwischen 300°C und 400°C bei einem Inertgasdruck von 80 kPa erwiesen, um eine gleichmäßige Deckschicht auszubilden.

An einem Ausführungsbeispiel wird die Erfindung näher erläutert. Dabei zeigen schematisch im Schnitt:

Fig. 1 ein mit einem Zinküberzug versehenes Stahlfeinblech,

Fig. 2 ein Zwischenprodukt nach der Vakuumbeschichtung,

Fig. 3 ein korrosionsgeschütztes Stahlfeinblech als Endprodukt.

In Fig. 1 ist ein kohlenstoffarmes Stahlfeinblech 1 in bekannter Weise durch Schmelztauchveredelung (Feuerzinkung) beidseitig mit einem Zinküberzug 2 mit einer Dicke von 15 µm versehen. Zur Weiterveredelung wird dieses Stahlfeinblech 1 entfettet, gereinigt und über Vakuumschleusen in eine Elektronenstrahl-Bandbedampfungsanlage, bestehend aus mehreren Prozeßkammern, eingebracht. Die Anlage ist auf $< 1 \times 10^{-4}$ mbar evakuiert. In einem ersten Verfahrensschritt in der ersten Prozeßkammer wird das verzinkte, gereinigte Stahlfeinblech durch Wärmestrahlung auf 220°C geheizt und in einer Plasmakammer einem Ionenbombardement ausgesetzt (plasmaeätzt). Dazu wirkt eine Argon-Niederdruck-Gasentladung mit einer Leistungsdichte von $1,8 \text{ Wcm}^{-2}$ in einer Einwirkzeit von 1,5 Sekunden beidseitig auf das verzinkte Stahlfeinblech 1. In einer folgenden Prozeßkammer, der Beschichtungskammer, wird mit je einer zeitlichörtlich programmiert ab-

gelenkten Elektronenkanone vom Axialtyp auf beiden Seiten des verzinkten Stahlfeinbleches eine gleichmäßige 0,1 um dicke Schicht 3 aus reinem Eisen abgeschieden (Fig. 2). In einer weiteren Prozeßkammer durchläuft das Stahlfeinblech 1 eine Wärmebehandlungsstrecke bei einer gleichmäßigen, konstant gehaltenen Temperatur von $(365 \pm 5)^\circ\text{C}$. Entsprechend der eingestellten Bandgeschwindigkeit des Stahlfeinbleches 1 und der Länge der Wärmebehandlungsstrecke beträgt die Zeitdauer für die Wärmebehandlung 4 Sekunden. In dieser Prozeßkammer ist ein Stickstoffdruck von 80 kPa eingestellt. Nach einer Abkühlstrecke tritt das abschließend veredelte Stahlfeinblech 1 über Vakuumschleusen aus der Anlage an Luft und wird zu sogenannten Coils aufgewickelt.

Den schematischen Schnitt durch das erfindungsge-
mäß hergestellte korrosionsgeschützte Stahlfeinblech zeigt Fig. 3. Darin stellt 4 eine durch gesteuerte Diffusion entstandene Deckschicht aus einer zinkreichen Zn-Fe-Legierung dar. Durch Analyseverfahren wird eine Dicke der Deckschicht von $1 \mu\text{m} \pm 10\%$ bei einem mittleren Fe-Gehalt von 8 mass% festgestellt. Die verbleibende Zinkschicht 5 mit einer Restdicke von 13 ... 14 μm ist im Rahmen der Analysegenauigkeit eisenfrei.

Das korrosionsgeschützte Stahlfeinblech weist auch bei hohen Verformungsgraden einen sehr geringen Abrieb beim Umformen auf, der demjenigen von feuerverzinkten Feinblechen (Z) entspricht. Rauheit und Gleichmäßigkeit der Oberflächen sowie Punktschweißbarkeit, Phosphatierbarkeit, Lackhaftung und Korrosionsverhalten nach Lackauftrag kommen dagegen den Eigenschaften von ZF (Galvannealed-Feinblech) nahe oder übertreffen diese Eigenschaften. Das Herstellungsverfahren läßt sich im Anschluß an eine Schmelztauchveredelung und mit gleicher Bandgeschwindigkeit durchführen. Es ist damit hochproduktiv und zudem frei von umweltbelastenden Abfallprodukten.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von korrosionsgeschütztem Stahlfeinblech, indem auf kohlenstoffarmem Stahlfeinblech durch Schmelztauchveredelung oder elektrolytische Abscheidung ein zinkhaltiger Überzug mit mindestens 80 mass-% Zink aufgebracht wird, nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß auf das mit dem zinkhaltigen Überzug versehene korrosionsgeschützte Stahlfeinblech ein oder mehrere Metalle außer Zink oder eine Metallegierung, die kein Zink enthält, durch Vakuumbeschichtung aufgebracht wird und anschließend ohne Exposition an oxidierender Atmosphäre in einer Inertgasatmosphäre einer Wärmebehandlung unterworfen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das oder die Metalle oder die Metallegierung, welche kein Zink enthält, durch Elektronenstrahlbedampfen aufgebracht wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das oder die Metalle oder die Metallegierung, welche kein Zink enthält, durch Magnetron-Sputtern aufgebracht wird.
4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß das korrosionsgeschützte Stahlfeinblech vor der Vakuumbeschichtung einer Vakuumvorbehandlung durch Ionenbombardement unterworfen wird.
5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche

1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das korrosionsgeschützte Stahlfeinblech vor der Vakuumbeschichtung auf eine Temperatur von 150 bis 400°C , vorzugsweise 220°C erwärmt wird.

6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die an die Vakuumbeschichtung anschließende Wärmebehandlung bei einem Inertgasdruck von 10 bis 100 kPa, vorzugsweise 80 kPa, einer Behandlungszeit von maximal 100 s, vorzugsweise jedoch 10 s, bei einer Temperatur im Bereich von 300 bis 400°C durchgeführt wird.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

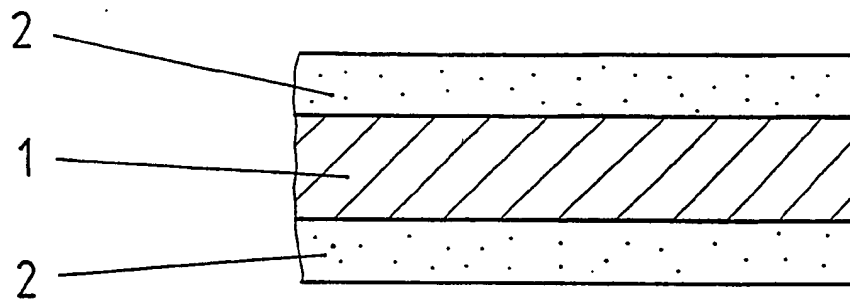


Fig.1

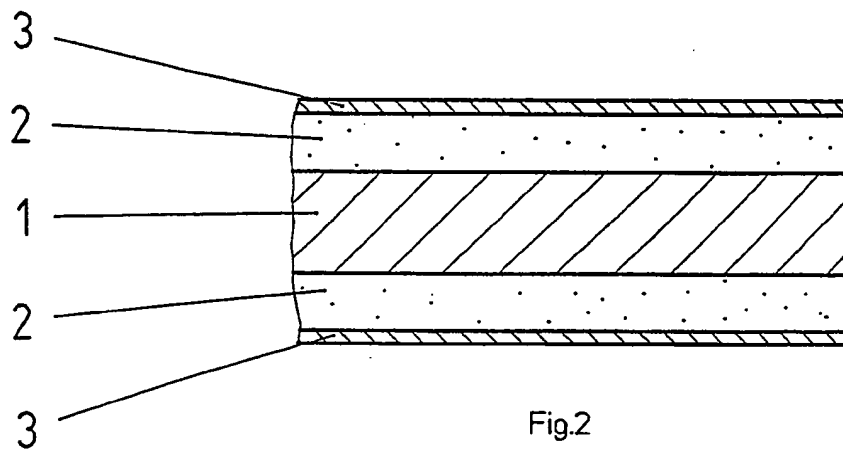


Fig.2

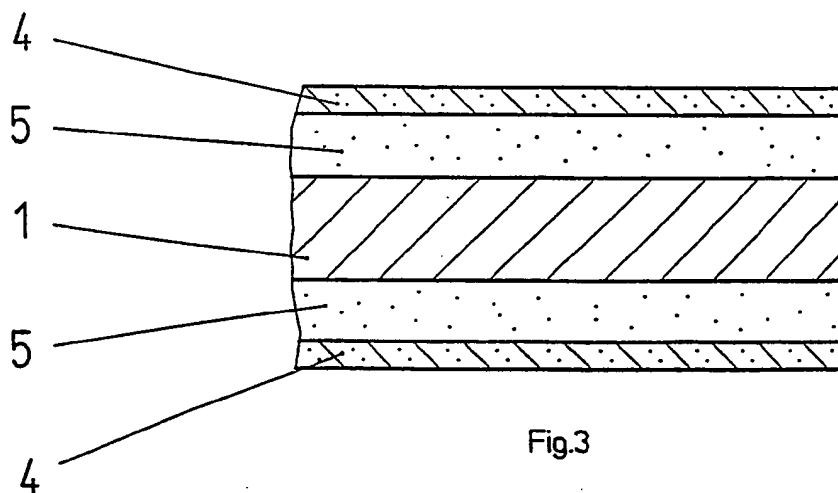


Fig.3